

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41131

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int. CL <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 F 214/26	MK Q			
210/02	M J J			
214/28	M K R			
C 0 8 J 5/18	C E W			
7/04				

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平7-87254

(22) 出願日 平成7年(1995)4月12日

(31) 優先権主張番号 P 44 12 789:8

(32) 優先日 1994年4月14日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590000145

ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国、65826 フランクフル  
ト・アム・マイン (番地なし)

(72) 発明者 ルートウィッヒ・マイヤー

ドイツ連邦共和国、84469 ブルクハウゼ  
ン、シュタイガーヴァルトストラッセ、9

(72) 発明者 ベルンハルト・ヒルシュ

ドイツ連邦共和国、84508 ブルクキルヒ  
エン、カスターニーンヴェーク、2

(72) 発明者 ベーター・シュタンブレヒ

ドイツ連邦共和国、84508 ブルクキルヒ  
エン、プッツエンレーナーストラッセ、14

(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

(54) 【発明の名称】 テトラフルオルエチレン、ヘキサフルオルプロピレン及びエチレンのコポリマー

(57) 【要約】

【構成】 テトラフルオルエチレン単位45～55mol%、ヘキサフルオルプロピレン単位10～20mol%及びエチレン単位25～40mol%を含み、約140～約170℃の範囲の融点を有するコポリマー。

【効果】 高温に耐えられない造形品をコーティングまたはライニングすることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオールエチレン単位45～55mol%、ヘキサフルオールプロピレン単位10～20mol%及びエチレン単位25～40mol%を含む、約140～約170℃の範囲の融点を有するコポリマー。

【請求項2】 テトラフルオールエチレン単位48～55mol%、ヘキサフルオールプロピレン単位11～18mol%及びエチレン単位27～39mol%を含む請求項1のコポリマー。

【請求項3】 エチレン単位29～38mol%を含む請求項2のコポリマー。

【請求項4】 請求項1のコポリマーで被覆された基体。

【請求項5】 請求項2のコポリマーで被覆された基体。

【請求項6】 請求項3のコポリマーで被覆された基体。

【請求項7】 請求項1のコポリマーの溶融体を温度に敏感な基体と接触させることからなる、温度に敏感な基体を被覆する方法。

【請求項8】 請求項2のコポリマーの溶融体を温度に敏感な基体と接触させることからなる、温度に敏感な基体を被覆する方法。

【請求項9】 請求項3のコポリマーの溶融体を温度に敏感な基体と接触させることからなる、温度に敏感な基体を被覆する方法。

【請求項10】 本質的に請求項1のコポリマーからなるフィルム。

【請求項11】 本質的に請求項2のコポリマーからなるフィルム。

【請求項12】 本質的に請求項3のコポリマーからなるフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、テトラフルオールエチレン(TFE)単位45～55mol%、ヘキサフルオールプロピレン(HFP)単位10～20mol%及びエチレン(ET)単位25～40mol%を含む、約140～約170℃の範囲の融点を有するコポリマーに関する。しかし、上記のモノマーと相溶性のある別の成分の存在は排除されない。

## 【0002】

【発明の背景及び構成】 好ましいコポリマーは、TFE48～55mol%、HFP11～18mol%及びET27～39mol%、特に29～38mol%を含む。

【0003】 重量に基づけば、本発明のコポリマーはTFE約53～69%、HFP約18～36%及びET約7～15%を含む。本発明のポリマーは、その比較的低い融点を有する点に特徴がある。それ故、比較的高い温度には耐えられない基体、例えば繊維材料または温度に敏感なプラスチックと一緒に、溶融物から加工するのに適している。

【0004】 TFE、HFP及びETのターポリマーは従来公

知である。米国特許第3817951号は、ET40～60mol%、TFE20～30mol%及びHFP10～30mol%から構成されるターポリマーを開示している。これらのターポリマーの有利な性質は、この特定した割合の限界的な狭い範囲内でのみ達成されると明言されている。低いTFE含量に対応して、その実施例に挙げられるターポリマーは46～50mol%のETを含んでいる。

【0005】 米国特許第4338237号は、TFE、HFP及びETのターポリマーを包含する、コポリマーの安定したコロイド水性分散液の製造方法を開示している。TFE含量は30～60mol%であり、HFP含量は0～15mol%でありそしてET含量は40～60mol%である。その実施例に挙げられるこれらのモノマーのターポリマーは4.5または4.7mol%のHFPとそれに対応して46.5または46.8mol%のETを含む。この濃厚分散液は繊維材料及び基体を含浸または被覆するのに適しており凝固した分散液からは溶融粒体(melt granules)を得ることができ、更に、このコポリマーを溶融物から加工できる。

【0006】 ヨーロッパ特許第92675号は、光学機械のためのシーシング用材料を開示しており、ここではエチレン30～60mol%、TFEまたはクロロトリフルオールエチレン20～69mol%及び更に別のオレフィン(HFPであってもよい)1～30mol%を含むコポリマーが使用される。その実施例1はET55mol%、TFE25mol%及びHFP20mol%含むターポリマーに関するものであり、比較例3はET70mol%、TFE23mol%及びHFP7mol%含むターポリマーに関するものである。

【0007】 本発明のコポリマーの製造は、上記の特許明細書にも記載されるようなそれ自体公知の方法で行うことができる。好ましくは共重合は、水性媒質中で行い、必要に応じて連鎖移動剤としての低分子量炭化水素及び開始剤としてのレドックスシステムを使用する。

【0008】 本発明のコポリマーは侵蝕的な媒質に対して高い抵抗性を有する。比較的低い融点により、それらは高温に耐えられない造形品を被覆またはライニングするのに適している。この目的のために、例えばこのコポリマーを最初にフィルムに加工し、次いでこれを必要ならば適当なバインダーを用いて基体に溶着することができる。

【0009】 本発明は以下の実施例で説明される。特に断りがなければ百分率は重量%を意味する。

## 【0010】

## 【実施例】

## 実施例1

羽根車式攪拌機を備えた、195Lの総容量を有する内部がエナメル被覆された重合反応器に脱イオン水120Lを充填し、そしてそれに、アンモニウムパーフルオロオクタノエート500g(水中に30%濃度溶液1667gの形、3M社の製品)、蔞酸二アンモニウム水和物242g及び蔞酸一水和物69gを溶解する。反応器を密閉した後、まず窒素で5

回フラッシュし、次いで1barのTFEで1回フラッシュする。

【0011】反応器の圧力を開放しそして43℃に加熱した後、n-ペンタン10g及びHFP9kgをゆっくりと攪拌しながらラインを通して注入する。次いで攪拌を210rpmに早めそしてTFE2.05kg及びET133gをガス相を介して反応器に導入し、これによって17barの全圧が達成される。

【0012】次いで重台を、水250ml中の過マンガン酸カリウム5gの溶液を注入することによって開始し、そして1時間あたり、水0.7l中に溶解した過マンガン酸カリウム14gを連続的に供給することによって維持する。17barの全モノマー圧は、TFE、ET及びHFPを2.3:1.7:1のモル比で有する混合物を連続的に供給することによって自動的に維持される。

【0013】使用した水性反応媒質を基準として、約21\*

\*%のコポリマー固形含分が達成されたらモノマー混合物を排気することによって反応を終了する。次いでその分散液を激しく攪拌することによって凝固させる。その析出したコポリマー個体を母液から分離し、水で何度も洗浄し、次いで窒素雰囲気下に12時間110℃で乾燥しそして熔融-粒体化する。

【0014】ポリマー組成及び他の特性データを以下の表にまとめる。

実施例2～5

10 実施例2～5は実施例1の方法と類似の方法で行う。例えばコモノマーの配置供給の変法をポリマーの性質と一緒に下記の表に示す。

表

【0015】

【表1】

実施例番号	1	2	3	4	5
重合温度 (°C)	43.0	41.0	45.0	49.0	42.0
TFE: 総量 (kg)	20.35	15.68	15.39	13.40	20.40
この最初の充填量 (kg)	2.05	2.18	1.83	1.27	2.10
この後の配置供給量 (kg)	18.30	13.50	13.50	12.13	18.30
HFP: 総量 (kg)	20.88	16.33	18.20	19.07	20.88
この最初の充填量 (kg)	9.00	8.61	9.60	10.60	9.00
この後の配置供給量 (kg)	11.88	7.72	8.70	8.57	11.88
ET: 総量 (kg)	3.82	2.85	2.24	1.84	3.79
この最初の充填量 (kg)	0.13	0.149	0.087	0.070	0.133
この後の配置供給量 (kg)	3.69	2.70	2.16	1.77	3.66
n-ペンタン (g)	10.00	15.00	—	—	20.00
KMnO <sub>4</sub> (g)	66.00	50.00	51.00	75.00	66.00
重合時間 (h)	5.00	3.30	2.80	4.20	5.00
ポリマー固形含分 (%)	20.50	15.10	15.30	15.40	20.10
MFI 5kg/297°C [g/10分]	7	21	0.6	17.8	57.0
DSCによるMp (°C)	166	169	162	140	159
フッ素含分 (%)	66.9	65.9	68.2	68.8	66.9
生成物組成 (NMR)					
TFE [mol%]	48.73	50.67	54.05	52.49	49.44
HFP [mol%]	13.51	11.94	14.80	17.87	12.91
ET [mol%]	37.76	37.49	31.16	29.64	37.66

MFI: 297℃及び5kgの荷重の下でのメルトフローイン

デックス、DIN53 735/ASTM D 3159 に従う。